

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-220668

(43)Date of publication of application : 09.08.2002

(51)Int.Cl.

C23C 16/26
H01L 21/312

(21)Application number : 2001-341576

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 07.11.2001

(72)Inventor : NAKAMURA SHINGO
ITANO MITSUSHI
AOYAMA HIROICHI

(30)Priority

Priority number : 2000341109 Priority date : 08.11.2000 Priority country : JP

(54) FILM FORMING GAS AND PLASMA FILM-FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an insulating interlayer consisting of a fluorocarbon polymer film of which the film density is controlled.

SOLUTION: This film forming gas has 1 or more double bonds or one triple bond, and this plasma film-forming method includes using the film forming gas.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-220668

(P2002-220668A)

(43) 公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)

| (51) IntCl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード*(参考) |
|--------------------------|------|----------------|-------------|
| C 2 3 C 16/26 | | C 2 3 C 16/26 | 4 K 0 3 0 |
| H 0 1 L 21/312 | | H 0 1 L 21/312 | A 5 F 0 5 8 |

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 9 頁)

| | | | |
|--------------|-----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2001-341576(P2001-341576) | (71) 出願人 | 000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル |
| (22) 出願日 | 平成13年11月7日(2001.11.7) | (72) 発明者 | 中村 新吾 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2000-341109(P2000-341109) | (72) 発明者 | 板野 充司 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内 |
| (32) 優先日 | 平成12年11月8日(2000.11.8) | (74) 代理人 | 100065215 弁理士 三枝 英二 (外6名) |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成膜ガスおよびプラズマ成膜方法

(57) 【要約】

【課題】膜密度を制御してフルオロカーボンポリマー膜からなる層間絶縁膜を形成する。

【解決手段】二重結合を1以上、または三重結合を1つ有する成膜ガスおよび該成膜ガスを用いたプラズマ成膜方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)：

$Rfh=CXY$ (1)

(Rfhは CF_3CF 、 CF_3CH または CF_2 を示し、XおよびYは、同一又は異なってF、Cl、Br、I、Hまたは C_nF_{2n+1} ($a=1-4$ 、 $b=0-9$ 、 $c=0-9$ 、 $b+c=2a+1$)を示す。)で表される少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス。

【請求項2】一般式(2)：

$Rf=C(C_nF_{2n+1})(C_eF_{2e+1})$ (2)

(Rfは CF_3CF あるいは CF_2 、d、eは同一又は異なって0、1、2または3を示す。 $d+e<5$)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のガスを含む請求項1に記載の成膜ガス。

【請求項3】 $CF_3CF=CFCF_3$ 、 $CF_3CF=CFCF_2CF_3$ 及び $CF_3CF=C(CF_3)CF_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項2に記載の成膜ガス。

【請求項4】二重結合を二つ有する一般式(3)：

$C_fF_gH_h$ (3)

($f=4-7$ 、 $g=1-12$ 、 $h=0-11$ 、 $g+h=2f-2$ を示す。)で表される化合物を少なくとも1種含む成膜ガス。

【請求項5】(1)(1)パーフロロメチル基 CF_3 -を有しない二重結合を二つ持つ化合物($CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $CF_2=CF_2CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF_2CF_2CF=CF_2$)；

(2)二重結合に直接結合した CF_3CF 部分と二重結合二つ持つ化合物($CF_3CF=CFCF=CF_2$ 、 $CF_3CF=CFCF=CFCF_3$ 、 $CF_2=CFCF_2CF=CFCF_3$ 、 $CF_3CF=C(CF_3)CF=CF_2$)；

(3)主鎖から分岐したパーフロロメチル基 CF_3 -を有する二重結合を二つ持つ化合物($CF_2=C(CF_3)CF=CF_2$ 、 $CF_2=C(CF_3)C(CF_3)=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF(CF_3)CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF_2C(CF_3)=CF_2$ 、 $CF_3=CFCF=C(CF_3)_2$)；及び

(4)パーフロロメチル基 CF_3 -よりも大きい基(C_nH_{2n+1} 、 $n>1$)を有する二重結合を二つ持つ化合物($CF_3CF_2CF=CFCF=CF_2$ 、 $CF_2=C(CF_2CF_3)CF=CF_2$)からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のガスを含む請求項4に記載の成膜ガス。

【請求項6】一般式(4)：

$CF_3C\equiv CZ$ (4)

(ZはF、I、Hまたは C_iF_{2i+1} ($i=1-4$ 、 $j=0-9$ 、 $k=0-9$ 、 $j+k=2i+1$)を示す。)で表される化合物を少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス。

【請求項7】 $CF_3C\equiv CCF_3$ 、 $CF_3C\equiv CF$ 及び $CF_3C\equiv CCF_2CF_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種のガスを含む請求項6に記載の成膜ガス。

【請求項8】請求項1～3のいずれかに記載のガスの少なくとも1種と請求項4または5に記載のガスの少なくとも1種を含む成膜ガス。

【請求項9】請求項1～3のいずれかに記載のガスの少なくとも1種と請求項6または7に記載のガスの少なくとも1種を含む成膜ガス。

【請求項10】請求項4または5に記載のガスの少なく

とも1種と請求項6または7に記載のガスの少なくとも1種を含む成膜ガス。

【請求項11】 $c-C_4F_9$ 、 $CF_3CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $c-C_4F_9$ からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含む請求項1～3のいずれかに記載の成膜ガス。

【請求項12】 $c-C_4F_9$ 、 $CF_3CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $c-C_4F_9$ からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含む請求項4～5のいずれかに記載の成膜ガス。

【請求項13】 $c-C_4F_9$ 、 $CF_3CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $c-C_4F_9$ からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含む請求項6～7のいずれかに記載の成膜ガス。

【請求項14】 $c-C_4F_9$ 、 $CF_3CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $c-C_4F_9$ 、 $CF_3CF=CFCF=CF_2$ 、 $CF_3CF=CFCF_3$ 、 $CF_3C\equiv CF_3$ からなる少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス。

【請求項15】 $CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $CF_3CF=CFCF=CF_2$ 、 $CF_3CF=CF_2$ 、 $CF_3CF=CFCF_3$ 、 $CF_3C\equiv CF_3$ からなる少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス。

【請求項16】さらに希ガス、不活性ガス、 NH_3 、 H_2 、炭化水素、 O_2 、含酸素化合物、ハロゲン化合物、HFC(Hydrofluorocarbon)及び、単結合及び二重結合を持つPFC(perfluorocarbon)ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1～13のいずれかに記載の成膜ガス。

【請求項17】さらにHe、Ne、Ar、Xe、Krからなる群から選ばれる希ガス、 N_2 からなる不活性ガス、 NH_3 、 H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 、 C_3H_6 などからなる炭化水素、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 $(CF_3)_2C=O$ 、 $CF_3CF_2O_2$ 、 CF_3OCF_3 などからなる含酸素化合物、 CF_3I 、 CF_3CF_2I 、 $(CF_3)_2CFI$ 、 $CF_3CF_2CF_2I$ 、 CF_3Br 、 CF_3CF_2Br 、 $(CF_3)_2CFBr$ 、 $CF_3CF_2CF_2Br$ 、 CF_3Cl 、 CF_3CF_2Cl 、 $(CF_3)_2CFCl$ 、 $CF_3CF_2CF_2Cl$ 、 $CF_2=CFI$ 、 $CF_2=CFCl$ 、 $CF_2=CFBr$ 、 $CF_2=CI_2$ 、 $CF_2=CCl_2$ 、 $CF_2=CB_2$ などからなるハロゲン化合物、 CH_3F 、 CHF_3 、 CHF_2 、 CF_3CH_2F 、 CHF_2CH_2F 、 CF_3CH_3 、 CH_3FCH_2F 、 $CF_2=CHF$ 、 $CHF=CHF$ 、 $CH_2=CF_2$ 、 $CH_2=CHF$ 、 $CF_3CH=CF_2$ 、 $CF_3CH=CH_2$ 、 $CH_3CF=CH_2$ などからなるHFC(Hydrofluorocarbon)及び、 $CF_2=CF_2$ 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 $c-C_4F_9$ 、 $c-C_5F_{11}$ などからなる単結合及び二重結合を持つPFC(perfluorocarbon)ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種のガスを含む請求項1～13のいずれかに記載の成膜ガス。

【請求項18】請求項1～15のいずれかに記載の成膜ガスのガスプラズマで、フルオロカーボンポリマー膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項19】請求項1～15のいずれかに記載の成膜ガスのガスプラズマで、フルオロカーボンポリマー膜の密度を調整して成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項20】請求項16～17のいずれかに記載の成膜ガスのガスプラズマで、フルオロカーボンポリマー膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項 21】請求項 16～17 のいずれかに記載の成膜ガスのガスプラズマで、フルオロカーボンポリマー膜の密度を調整して成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項 22】請求項 18～21 のいずれかに記載のプラズマ成膜方法により得ることができるフルオロカーボンポリマー膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体デバイスの層間絶縁膜、有機ELデバイスおよびバイオセンサーデバイスのセンサーの保護膜などに使用することができるフルオロカーボンポリマー膜をプラズマ処理することにより形成するための成膜ガス及びプラズマ成膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】半導体デバイスの微細化とともに、多層配線技術が重要になってきた。その多層配線構造においては、あるメタル配線と別のメタル配線を分離する層間絶縁膜と呼ばれる膜が使用される。近年ではデバイス的高速化のために、配線構造におけるRC遅延要素の低減が求められている。メタル配線の抵抗を低減するためにAl配線からCu配線への変更が進み、層間絶縁膜では、配線間および層間の容量を減らすため、low-k膜とよばれる比誘電率の低い絶縁材料が導入され始めた。

【0003】従来、層間絶縁膜としてSiO₂が使用されてきたが、比誘電率は4.0と高い。デザインルール0.18μm以下のデバイスでは、SiO₂ではCu配線の利点を生かせないため、層間絶縁膜として低誘電率（low-k）膜を導入することは必須となる。フルオロカーボンポリマー膜は比誘電率2.5前後と低く、次世代の層間絶縁膜の材料のひとつとして有望である。しかし、従来の成膜ガスは温室効果が高く、地球環境に与える影響が大きかった。

【0004】また、これらのフルオロカーボンポリマー膜は、半導体デバイスの層間絶縁膜に限らず、有機ELデバイス、バイオセンサーデバイス、マイクロマシンなどの保護膜としても使用できる。この保護膜は前述の用途以外にも、撥水性、撥油性、透明性、低誘電率などフッ素系ポリマーの特性を必要とする部位に使用できる。

【0005】本発明は、地球温暖化の影響が非常に小さい成膜ガスをプラズマ処理して、膜密度を制御してフルオロカーボンポリマー膜からなる層間絶縁膜および多種のデバイスや機械部品の保護膜などを形成することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、半導体デバイスの層間絶縁膜、有機ELデバイス、バイオセンサーデバイス、マイクロマシンなどの保護膜ほかに使用することができるフルオロカーボンポリマー膜をプラズマ処理

することにより形成するための成膜ガス及びプラズマ成膜方法を提供するものである。

項1. 一般式(1)：

$Rfh = CXY$ (1)

(RfhはCF₃CF、CF₃CHまたはCF₂を示し、XおよびYは、同一又は異なってF、Cl、Br、I、HまたはC_aF_bH_c (a=1-4、b=0-9、c=0-9、b+c=2a+1)を示す。)で表される少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス。

項2. 一般式(2)：

$Rf = C(C_a F_{2a+1})(C_b F_{2b+1})$ (2)

(RfはCF₃CFあるいはCF₂、d、eは同一又は異なって0、1、2または3を示す。d+e<5)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のガスを含む項1に記載の成膜ガス。

項3. CF₃CF=CFCF₃、CF₃CF=CFCF₂CF₃及びCF₃CF=C(CF₃)CF₃からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む項2に記載の成膜ガス。

項4. 二重結合を二つ有する一般式(3)：

$C_q F_q H_h$ (3)

(f=4-7、q=1-12、h=0-11、q+h=2f-2を示す。)で表される化合物を少なくとも1種含む成膜ガス。

項5. (1) パーフロロメチル基CF₃-を有しない二重結合を二つ持つ化合物(CF₂=CFCF=CF₂、CF₂=CFCF₂CF=CF₂、CF₂=CFCF₂CF₂CF=CF₂)；

(2) 二重結合に直接結合したCF₃CF部分と二重結合二つ持つ化合物(CF₃CF=CFCF=CF₂、CF₃CF=CFCF=CFCF₃、CF₂=CFCF₂CF=CFCF₃、CF₃CF=C(CF₃)CF=CF₂)；

(3) 主鎖から分岐したパーフロロメチル基CF₃-を有する二重結合を二つ持つ化合物(CF₂=C(CF₃)CF=CF₂、CF₂=C(CF₃)C(CF₃)=CF₂、CF₂=CFCF(CF₃)CF=CF₂、CF₂=CFCF₂C(CF₃)=CF₂、CF₂=CFCF=C(CF₃)₂)；及び

(4) パーフロロメチル基CF₃-よりも大きい基を有する二重結合を二つ持つ化合物(CF₃CF₂CF=CFCF=CF₂、CF₂=C(CF₃CF₃)CF=CF₂)からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のガスを含む項4に記載の成膜ガス。

項6. 一般式(4)：

$CF_3 C \equiv CZ$ (4)

(ZはF、I、HまたはC_iF_jH_k (i=1-4、j=0-9、k=0-9、j+k=2i+1)を示す。)で表される化合物を少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス。

項7. CF₃C≡CCF₃、CF₃C≡CF及びCF₃C≡CCF₂CF₃からなる群から選ばれる少なくとも1種のガスを含む項6に記載の成膜ガス。

項8. 項1～3のいずれかに記載のガスの少なくとも1種と項4または5に記載のガスの少なくとも1種を含む成膜ガス。

項9. 項1～3のいずれかに記載のガスの少なくとも1種と項6または7に記載のガスの少なくとも1種を含む成膜ガス。

項10. 項4または5に記載のガスの少なくとも1種

と項6または7に記載のガスの少なくとも1種を含む成膜ガス。

項11. $C-C_4F_8$, $CF_3CF=CF_2$, $CF_2=CFCF=CF_2$, $C-C_3F_8$ からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含む項1～3のいずれかに記載の成膜ガス。

項12. $C-C_4F_8$, $CF_3CF=CF_2$, $CF_2=CFCF=CF_2$, $C-C_3F_8$ からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含む項4～5のいずれかに記載の成膜ガス。

項13. $C-C_4F_8$, $CF_3CF=CF_2$, $CF_2=CFCF=CF_2$, $C-C_3F_8$ からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含む項6～7のいずれかに記載の成膜ガス。

項14. $C-C_4F_8$, $CF_3CF=CF_2$, $CF_2=CFCF=CF_2$, $C-C_3F_8$, $CF_3CF=CF_2$, $CF_3CF=CFCF=CF_2$, $CF_3CF=CF_2$, $CF_3CF=CFCF_3$ からなる少なくとも1種以上のガスをさらに含む成膜ガス。

項15. $CF_2=CFCF=CF_2$, $CF_3CF=CFCF=CF_2$, $CF_3CF=CFCF_3$ からなる少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス。

項16. さらに希ガス、不活性ガス、 NH_3 , H_2 , 炭化水素、 O_2 , 含酸素化合物、ハロゲン化合物、HFC(Hydrofluorocarbon)及び、単結合及び二重結合を持つPFC(perfluorocarbon)ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む項1～13のいずれかに記載の成膜ガス。

項17. さらにHe, Ne, Ar, Xe, Krからなる群から選ばれる希ガス、 N_2 からなる不活性ガス、 NH_3 , H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} などからなる炭化水素、 O_2 , CO , CO_2 , $(CF_3)_2C=O$, CF_3CFOCF_2 , CF_3OCF_3 などからなる含酸素化合物、 CF_3I , CF_3CF_2I , $(CF_3)_2CFI$, $CF_3CF_2CF_2I$, CF_3Br , CF_3CF_2Br , $(CF_3)_2CFBr$, $CF_3CF_2CF_2Br$, CF_3Cl , CF_3CF_2Cl , $(CF_3)_2CFCl$, $CF_3CF_2CF_2Cl$, $CF_2=CFI$, $CF_2=CFCI$, $CF_2=CFBr$, $CF_2=CI_2$, $CF_2=CCl_2$, $CF_2=CBr_2$ などからなるハロゲン化合物、 CH_2F_2 , CHF_3 , CHF_2 , CF_3CHF_2 , CHF_2CHF_2 , CF_3CH_2F , CHF_2CH_2F , CF_3CH_3 , CH_3FCH_2F , $CF_2=CHF$, $CHF=CHF$, $CH_2=CF_2$, $CH_2=CHF$, $CF_3CH=CF_2$, $CF_3CH=CH_2$ などからなるHFC(Hydrofluorocarbon)及び、 $CF_2=CF_2$, CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} , $C-C_4F_8$, $C-C_3F_8$ などからなる単結合及び二重結合を持つPFC(perfluorocarbon)ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種のガスを含む項1～13のいずれかに記載の成膜ガス。

項18. 項1～15のいずれかに記載の成膜ガスのガスプラズマで、フルオロカーボンポリマー膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

項19. 項1～15のいずれかに記載の成膜ガスのガスプラズマで、フルオロカーボンポリマー膜の密度を調整して成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

項20. 項16～17のいずれかに記載の成膜ガスのガスプラズマで、フルオロカーボンポリマー膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

項21. 項16～17のいずれかに記載の成膜ガスのガスプラズマで、フルオロカーボンポリマー膜の密度を

調整して成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

項22. 項18～21のいずれかに記載のプラズマ成膜方法により得ることができるフルオロカーボンポリマー膜。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明で使用する成膜ガスは、好ましくは一般式(1)：

$Rfh=CXY$ (1)

(Rfhは CF_3CF , CF_3CH または CF_2 を示し、XおよびYは、同一又は異なってF, Cl, Br, I, Hまたは $C_aF_bH_c$ ($a=1-4$, $b=0-9$, $c=0-9$, $b+c=2a+1$)を示す。)で表される少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス、より好ましくは一般式

(2)：

$Rf=C(C_4F_{4+d})_d(C_4F_{4+e})_e$ (2)

(Rfは CF_3CF あるいは CF_2 , d, eは同一又は異なって0, 1, 2または3を示す。d+e<5)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス、特に好ましくは $CF_3CF=CFCF_3$, $CF_3CF=CFCF_2CFCF_3$, $CF_3CF=C(CF_3)CF_3$ の少なくとも一種を含む成膜ガスである。

【0008】さらに、本発明で使用する成膜ガスは、二重結合を二つ有する一般式(3)：

$C_qF_qH_h$ (3)

($f=4-7$, $q=1-12$, $h=0-11$, $q+h=2f-2$ を示す。)で表される化合物を少なくとも1種含む成膜ガス、好ましくは

(1)パーフロロメチル基 CF_3 -を有しない二重結合を二つ持つ化合物(例えば $CF_2=CFCF=CF_2$, $CF_2=CFCF_2CF=CF_2$, $CFCF_2=CFCF_2CF=CF_2$)、(2)二重結合に直接結合した CF_3CF 部分と二重結合を二つ持つ化合物(例えば、 $CF_3CF=CFCF=CF_2$, $CF_3CF=CFCF=CFCF_3$, $CF_2=CFCF_2CF=CFCF_3$, $CF_3CF=C(CF_3)CF=CF_2$)、(3)主鎖から分岐したパーフロロメチル基 CF_3 -を有する二重結合を二つ持つ化合物(例えば、 $CF_2=C(CF_3)CF=CF_2$, $CF_2=C(CF_3)C(CF_3)=CF_2$, $CF_2=CFCF(CF_3)CF=CF_2$, $CF_2=CFCF_2C(CF_3)=CF_2$, $CF_2=CFCF=C(CF_3)_2$)、及び、(4)パーフロロメチル基 CF_3 -よりも大きい基を有する二重結合を二つ持つ化合物(例えば、 $CF_3CF_2CF=CFCF=CF_2$, $CF_2=C(CF_2CF_3)CF=CF_2$)からなる群から選ばれる少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガスを含む。

【0009】さらにまた、本発明において、好ましくは一般式(4)：

$CF_3C\equiv CZ$ (4)

(ZはF, I, Hまたは $C_iF_jH_k$ ($i=1-4$, $j=0-9$, $k=0-9$, $i+k=2j+1$)を示す。)で表される化合物を少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガス、特に好ましくは、 $CF_3C\equiv CCFCF_3$, $CF_3C\equiv CF$, $CF_3C\equiv CCF_2CF_3$ を少なくとも1種以上のガスを含む成膜ガスである。

【0010】該成膜ガスは、①二重結合を一つ有する分子構造、②単結合を介して二重結合を二つ有する分子構造、③三重結合を有する分子構造を持つガスに分類でき

る。以下にこれらの特徴を述べる。

【0011】二重結合を一つ有する分子構造を持つ成膜ガス、特に CF_3CF 、 CF_2 部分を有するものは、高密度で平坦なフルオロカーボンポリマー膜を形成する特徴を持っている。

【0012】単結合を介して二重結合を二つ有する分子構造を持つ成膜ガスでは、密度の小さいフルオロカーボンポリマー膜を形成する。ただし、 CF_3CF 部分を有するとその分膜密度は多少高くなる。

【0013】三重結合を有する分子構造を持つガスでは、 CF_3C 部分に由来する密度が高く平坦な膜の性質と $\text{C}\equiv\text{C}$ に由来する炭素濃度の大きい硬い膜の両方の性質を併せ持ったフルオロカーボンポリマー膜を形成する。

【0014】これらの①～③の3種類の成膜ガスを単独あるいは混合して使用することにより、表面の粗さや膜の密度を制御したフルオロカーボンポリマー膜を形成できる。

【0015】表面の粗さの小さい膜ほど微細なパターンへの埋め込み性が優れている。また、膜密度の制御により比誘電率をコントロールすることもできる。例えば、①及び/又は③のガスを使用し微細なパターンへの埋め込み堆積を行った後、②及び又③のガスを使用して密度が小さくて硬い膜を形成する事により、膜質の硬い低誘電率膜を形成する事ができる。これに限らず、用途や形状に応じた成膜が可能である。

【0016】これらの成膜ガスの特徴の詳細を以下に示す。

【0017】① 二重結合を一つ有する分子構造をもつフルオロカーボン系の成膜ガスでは、プラズマ中で、二重結合が解離しやすい。二重結合の両端に結合していたフラグメントからラジカルを生じやすい。このラジカルにより、密度の高い平坦なフルオロカーボンポリマー膜を形成することができる。特に、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ のような構造を持つ分子、例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$ では $\text{C}-\text{CF}_3$ よりもフルオロカーボン膜の平坦性も2倍以上向上し、膜密度も1nmあたり1.1倍高い。これらは CF_3CF フラグメントと結合力の弱い二重結合で構成する構造の分子から、高分子ラジカルが少なく、 CF_3CF に由来するラジカルが密度の高い平坦なフルオロカーボン膜を形成することを意味している。この様に、二重結合を持ち特に CF_3CF を有するフルオロカーボン系の成膜ガスは、高密度で平坦な膜を形成する特徴を持っている。

【0018】② 単結合を介して二重結合を二つ有する分子構造をもつフルオロカーボン系の成膜ガスでは、分子中の二重結合は安定である。そのため、プラズマ中でも容易に解離せず、プラズマの電子温度を高くする傾向がある。この様なプラズマ中で、例えば、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ などの二つの二重結合のいずれかの結合が切れると、ひとつの小さいフラグメント CF_2 、 CF_3CF は、電子温度が高いため、解離が進行して CF^+ イオン

を生じやすい。ただし、 CF_3CF からは CF_3^+ も多く発生する。もう一つのフラグメントは二重結合を持っているので安定化し大きなフラグメントのまま存在しやすい。例えば、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ では左右対称な二重結合なので CF_2 と $\text{CFCF}=\text{CF}_2$ に解離し、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ は非対称であるので、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}$ と CF_2 あるいは CF_3CF と $\text{CFCF}=\text{CF}_2$ に解離する。このとき生じる比較的大きなフラグメント $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}$ 、 $\text{CFCF}=\text{CF}_2$ は、これらに由来する比較的大きな、例えば $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}$ 、 $\text{CFCF}=\text{CF}_2$ のようなラジカルを生じる。これらのラジカルは構造上大きく、成膜中に堆積するフルオロカーボンポリマー膜は立体構造を形成しやすい。そのため堆積したフルオロカーボンポリマー膜は、粗く密度の小さい膜になる。

【0019】このような知見は、二重結合を二つ有する成膜ガスを用いたフルオロカーボンポリマー膜の形成の制御に役立つ。本発明で示した二重結合を二つ有する成膜ガスの主なものを例に挙げて大きく以下の四つに分類した。

(1) パーフロロメチル基- CF_3 を有しない二重結合を二つ持つ化合物

$\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ などが例示される。

(2) 二重結合に直接結合した CF_3CF 部分を有する二重結合を二つ持つ化合物

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$ などが例示される。

(3) 主鎖から分岐したパーフロロメチル基- CF_3 を有する二重結合を二つ持つ化合物

$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}(\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ などが例示される。

(4) パーフロロメチル基- CF_3 よりも大きい基を有する二重結合を二つ持つ化合物

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$ などが例示される。

【0020】(1)のパーフロロメチル基- CF_3 を有しない二重結合を二つ持つ化合物は、上述のように、 $\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 由来する高分子ラジカル(骨格の炭素が3個以上のラジカル)による密度の低いフルオロカーボンポリマー膜を形成する。すなわち、分子を大きくし、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ を成膜ガスに用いると、フルオロカーボンポリマー膜はさらに密度の低い膜を形成する。

【0021】(2)の二重結合に直接結合した CF_3CF 部分を有する二重結合を二つ持つ化合物でも、上述のように、これらのラジカルは構造上大きく、成膜中に堆積するフルオロカーボンポリマー膜は立体構造を形成しやすい。そのため堆積したフルオロカーボンポリマー膜は、粗く密度の小さい膜になる。しかし、 CF_3CF フラグメントからは先に示したように、 CF_3CF フラグメントに由来するラジカルにより密度の高いフルオロカーボンポリマー膜

る。)で表される成膜ガスとしては、具体的には、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{FCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CF}_3)(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CF}_3)(\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CF}_3)(\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CF}_3)(\text{C}_6\text{F}_{13})$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CFC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CFC}_2\text{F}_7$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CFC}_2\text{F}_9$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CClCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CBrCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CFBr}$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CFI}$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CICF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CHC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$

$$\begin{aligned} & \text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2, \text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2, \text{CF}_2=\text{CFCHF}\text{CF}=\text{CF}_2, \\ & \text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CH}=\text{CF}_2, \text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CF}=\text{CF}_2, \text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2 \\ & \text{CF}=\text{CF}_2, \text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2, \text{CF}_2=\text{CFCHF}\text{CF}_2\text{CH}=\text{CF}_2, \end{aligned}$$

$\text{CF}_2=\text{CHCHFCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCFCH}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCHFCFCHCF}=\text{CF}_2$ など、好ましくは、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ が例示される；

(2)二重結合に直接結合した CF_3CF 部分と二重結合二つ持つ化合物

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCHFCF}=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CF}_2$ など、好ましくは $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$ が例示される；

(3)主鎖から分岐したパーフロロメチル基- CF_3 を有する二重結合を二つ持つ化合物

$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)\text{C}(\text{CHF}_2)=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}(\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}(\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCH}(\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CF}_3)$, $\text{CF}_2=\text{CHCH}=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_2\text{F})$ など、好ましくは $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}(\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ が例示される；

(4)パーフロロメチル基- CF_3 よりも大きい基を有する二重結合を二つ持つ化合物

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCFCH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CF}_2$ など、好ましくは $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$ が例示される。

【0028】一般式(3)の好ましい化合物において、 f は4~7の整数、特に好ましくは4~6である。

【0029】 g は1~12の整数、特に好ましくは3~12である。

【0030】 h は0~11の整数、特に好ましくは0~4である。

【0031】本発明において、二重結合を二つ有する好ましい化合物は、炭素数が5以下の

(1)パーフロロメチル基- CF_3 を有しない二重結合を二つ

持つ化合物

$\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}=\text{CF}_2$, $\text{CHF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCH}=\text{CF}_2$

$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCHFCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CF}=\text{CF}_2$,

(2)二重結合に直接結合した CF_3CF 部分と二重結合二つ持つ化合物

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}=\text{CF}_2$,

(3)主鎖から分岐したパーフロロメチル基- CF_3 を有する二重結合を二つ持つ化合物

$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)\text{CH}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{CF}=\text{CF}_2$, が例示され、さらに好ましくは、

(1)パーフロロメチル基- CF_3 を有しない二重結合を二つ持つ化合物

$\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$,

(2)二重結合に直接結合した CF_3CF 部分と二重結合二つ持つ化合物

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$

(3)主鎖から分岐したパーフロロメチル基- CF_3 を有する二重結合を二つ持つ化合物

$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}=\text{CF}_2$,

最も特に好ましくは $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ 及び/又は $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CF}_2$ である。

【0032】本発明で使用する他の成膜ガスは、フッ素と炭素で基本骨格を形成し三重結合- $\text{C}\equiv\text{C}$ -構造を有しながら、フッ素と炭素以外の原子を含んでも良い化合物の少なくとも1種(以下、「成膜ガス成分」ということがある)を含むものであり好ましくは一般式(4)：

$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CZ}$ (4)

(Zは前記に定義されたとおりである。)で表される化合物の少なくとも1種からなる。好ましい一般式(4)の化合物としては、具体的には、

$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CF}$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CF}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CC}_4\text{F}_9$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CI}$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCHF}_2$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCHFCH}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CHFCH}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCHFCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCFCH}_2\text{CHFCH}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{CF}_3)\text{CF}_3$

などが例示される一般式(4)の化合物において、 i は1~4の整数、好ましくは1~2である。 j は0~9の整数、好ましくは3~7である。 k は0~9の整数、好ましくは0~5である。

【0033】特に好ましい一般式(4)の化合物としては、具体的には、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CF}$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{CF}_3$ が例示される

本発明の成膜ガスは、希ガス、不活性ガス、 NH_3 、 H_2 、炭化水素、 O_2 、含酸素化合物、ハロゲン化合物、HFC(Hydrofluorocarbon)及び二重結合を持つPFC(perfluorocarbon)ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種(以下、「併用ガス成分」ということがある)を混合して使用することができる。

【0034】具体的には、He、Ne、Ar、Xe、Krなどの希ガス； N_2 などの不活性ガス； O_2 ； CO 、 CO_2 などの含酸素化合物ガス； CF_3I 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 CF_3Br 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFBr}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 CF_3Cl 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{Cl}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCI}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFI}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCI}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFBr}$ 、 $\text{CF}_2=\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CBr}_2$ などからなるハロゲン化合物；及び CH_3F_2 、 CHF_3 、 CHF_3 、 CF_3CHF_2 、 CHF_2CHF_2 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 CF_3CH_3 、 $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{F}$ 、 CH_3CHF_2 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CHF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ などからなるHFC(Hydrofluorocarbon)ガス及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{c-C}_6\text{F}_{14}$ などからなる単結合及び二重結合を持つPFC(perfluorocarbon)ガスからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の併用ガス成分を成膜ガス成分と混合して使用しても良い。

【0035】He、Ne、Ar、Xe、Krなどの希ガスは、プラズマの電子温度、電子密度を変化させることができ、また、希釈効果もある。この様な希ガスを併用することにより、フルオロカーボンラジカルやフルオロカーボンイオンのバランスをコントロールして、プラズマ成膜の適正な条件を決めることができる。

【0036】 N_2 、 H_2 、 NH_3 を併用することで、低誘電率膜の成膜において良好な成膜形状が得られる。

【0037】炭化水素とHFCは、プラズマ中で炭素成分が多いなポリマー膜を、堆積させ密着性を向上させる。

【0038】含酸素化合物は、 CO 、 CO_2 や $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{O}$ などのケトンやアセトン、 $\text{CF}_3\text{CFOCF}_2$ などのエポキシイド、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_3$ などのエーテルのような酸素を含んだ化合物を意味する。これらの酸素化合物や O_2 を併用することで、プラズマ中で高分子ラジカルを分解でき、ラジカル量を制御した堆積膜の形成が可能になる。

【0039】ハロゲン化合物とは CF_3I 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 CF_3Br 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFBr}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 CF_3Cl 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCI}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFI}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCI}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFBr}$ 、 $\text{CF}_2=\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CBr}_2$ などの化合物のようにフルオロカーボン分子中のフッ素が、臭素、ヨウ素などと置換された化合物とする。フルオロカーボン分子中のフッ素を、塩素、臭素、ヨウ素に置換することにより、結合が弱くなるので高い電子密度と低い電子温度のプラズマを発生しやすく

なる。電子密度が高いほどイオン密度も高くなりラジカル発生量が増大する。電子温度が低く抑えられると過剰な解離を抑制でき、フルオロカーボンポリマー膜堆積に必要な CF_2 ラジカルなどを得やすくなる。この様な効果が最も大きいのがヨウ素化合物である。特開平11-340211号公報、Jpn.J.Appl.Phys. Vol.39 (2000) pp1583-1596などに示されているように、該ヨウ素化合物は低い電子温度のままで電子密度を上げやすい。

【0040】本発明の成膜ガスとして、成膜ガス成分と併用ガス成分からなる混合ガスを使用する場合、通常、成膜ガス成分の少なくとも1種を流量比10%程度以上、併用ガス成分の少なくとも1種を流量比90%程度以下使用する。好ましくは成膜ガス成分の少なくとも1種を流量比20~99%程度、併用ガス成分の少なくとも1種のガスを流量比1~80%程度使用する。好ましい併用ガス成分は、Ar、 N_2 、 O_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_6 及び CH_3F_2 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

好ましい成膜条件を以下に示す：

*放電電力200~3000W、好ましくは400~2000W；

*バイアス電力0~1000W、好ましくは0~100W；

*圧力100mTorr以下、好ましくは2~50mTorr；

*電子密度 10^9 ~ 10^{13} cm^{-3} 、好ましくは 10^{10} ~ 10^{12} cm^{-3} ；

*電子温度2~9eV、好ましくは3~7eV

*ウェハー温度-40~100°C、好ましくは-30~50°C。

*チャンパー壁温度-30~300°C、好ましくは、20~200°C

放電電力とバイアス電力はチャンパーの大きさや電極の大きさで異なる。小口径ウェハー用の誘導結合プラズマ(ICP)CVD装置(チャンパー容積3500 cm^3)でフルオロカーボンポリマー膜を成膜する際のこれらの好ましい成膜条件は

*放電電力200~1000W、好ましくは300~600W

*バイアス電力0~500W、好ましくは0~100Wである。

【0041】なお、ウェハーが大口径化するとこれらの値も大きくなる。

【0042】本発明の成膜ガスを用いて成膜する場合、好ましい膜表面粗さRaは0.1~10nm、好ましくは0.1~4nm；好ましい膜密度は1~4a.u.、好ましくは2~3a.u.；好ましい膜堆積速度は200~2000nm/min、好ましくは200~1000nm/minである。

【0043】

【発明の効果】該成膜ガスは、①二重結合をひとつ有する分子構造、②単結合を介して二重結合を二つ有する分子構造、③三重結合を有する分子構造を持つガスに分類できる。以下にこれらの特徴を述べる。二重結合をひとつ有する分子構造を持つ成膜ガス、特に CF_3CF 、 CF_2 フラグメント有するものは、高密度で平坦なフルオロカーボンポリマー膜を形成する特徴を持っている。単結合を介して二重結合を二つ有する分子構造を持つ成膜ガスでは密度

の小さいフルオロカーボンポリマー膜を形成する。ただし、 CF_3 部分を有するとその分膜密度は多少高くなる。三重結合を有する分子構造を持つガスでは、 CF_3 フラグメントに由来する密度が高く平坦な膜と $C\equiv C$ に由来する炭素濃度の硬い膜の両方の性質を混ぜ合わせたフルオロカーボンポリマー膜を形成する。

【0044】これらの①～③の3種類の成膜ガスを単独あるいは混合で使用するにより、表面の粗さや膜の密度を制御したフルオロカーボンポリマー膜を形成できる。これらの成膜ガスの特徴の詳細を以下に示す。本発明の成膜ガスにおいて、分子中に水素Hやメチル基($-CH_3$)を含む本発明の成膜ガスは、プラズマ中で発生したHがフッ素FをHFとして除去し、炭素濃度の高いフルオロカーボン膜を形成する。また、Hを含んだガスは分子量が小さいため、プラズマCVD装置にガスとして供給しやすい利点もある。Hを含むことにより、被堆積面との密着性も良くなる。フルオロカーボン分子中のフッ素が、臭素、ヨウ素などと置換された化合物では、フルオロカーボン分子中のフッ素を、塩素、臭素、ヨウ素に置換することにより、結合が弱くなるので高い電子密度と低い電子温度のプラズマを発生しやすくなる。電子密度が高いほどラジカル量が多くなり、電子温度が低く抑えられ

ると過剰な解離を抑制でき、成膜に必要な CF_2 ラジカルや高分子ラジカルなどを得やすくなる。この様な効果が*

| | CF | CF ₂ | CF ₃ | 膜表面粗さ Ra(nm) | 膜密度 (a.u.) | 膜堆積速度 (nm/min) |
|--------------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-------------------|
| | (×10 ¹¹ cm ⁻³) | | | | | |
| C_4F_8 | 5.5 | 15 | 50 | 1.8 | 2.3 | 259 |
| $CF_3CF=CFCF_2$ | 3.5 | 6 | 40 | 0.8 | 2.5 | 285 |
| $CF_3CF=CF_2$ | 2.5 | 6 | 25 | 1.4 | 2.4 | 243 |
| $CF_2=CFCF=CF_2$ | 2 | 3 | 8 | 2.8 | 1.7 | 262 |
| $CF_3CF=CFCF=CF_2$ | 3 | 9 | 30 | 6.1 | 1.9 | 317 |

【0047】 $CF_2=CFCF=CF_2$ 、 $CF_3CF=CFCF=CF_2$ のガスプラズマでは CF^+ イオンの比率が高い。 $CF_3CF=CFCF=CF_2$ が CF_3 フラグメントを有しているため $CF_2=CFCF=CF_2$ よりも CF_3^+ を発生しやすく、 CF_3 フラグメントに由来するラジカルにより密度の高いフルオロカーボンポリマー膜を堆積させる。同じ $CF_3CF=CF_2$ より CF_3^+ が少ないことから、C※

*最も大きいのがヨウ素である。しかし、分子量が大きくなるので、ガスとして供給しにくくならない程度の量を置換するのが望ましい。この種の置換は低分子の成膜ガスにおいて有効である。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明する。

実施例1

実際に誘導結合プラズマ(ICP)において、ICP放電電力60 W、圧力3mTorr、電子密度 $8 \times 10^{11} - 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、電子温度5-7eVの成膜条件で堆積させたフルオロカーボンポリマー膜の表面粗さRa(平均面からの偏差nm)と密度をAFMおよびFT-IRで測定した。表1に、これらの測定結果を C_4F_8 および C_3F_8 (構造 $CF_3CF=CF_2$)の結果と比較して示した。FT-IRの吸光度はSEMで測定したそれぞれのフルオロカーボン膜の膜厚で規格化した。この値(任意単位、a.u.(arbitrary unit))は膜厚10Å(10原子層以下)中の結合数の比を示しており、これを膜密度として見積もることができる。また、表1にはプラズマ中の CF_x ($x=1-3$)ラジカル量とフルオロカーボンポリマー膜の堆積速度も示した。

【0046】

【表1】

※ $F_3CF=CFCF=CF_2$ は $CF_3CF=CFCF$ と CF_2 に優先的に開裂している。また、これらのガスプラズマで形成されるフルオロカーボンポリマー膜は密度が小さく、粗い表面を有し、膜堆積速度も大きい。 $CF_3CF=CFCF$ 、 $CFCF=CF_2$ に由来する高分子ラジカルが多いことを示している。

フロントページの続き

(72)発明者 青山 博一
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

Fターム(参考) 4K030 AA04 AA11 BA35 FA04 LA02
LA18
5F058 AA10 AC10 AF02 AH02 AH03